

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/002051

International filing date: 26 February 2005 (26.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 010 447.6
Filing date: 01 March 2004 (01.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 March 2005 (14.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

26 FEB 2005

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 010 447.6

Anmeldetag: 01. März 2004

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Wässrige Dispersion von Reaktivleimungsmitteln,
Verfahren zu Ihrer Herstellung und ihrer Verwendung

IPC: D 21 H, C 09 D, C 09 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Brosig

Patentansprüche

1. Wässrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln, die als Schutzkolloid kationische Vinylamineinheiten enthaltende Polymere enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass das Schutzkolloid weniger als 0,0001 Gew.-%, bezogen auf das Schutzkolloid, an Diketenen enthält.
2. Wässrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Schutzkolloid im Wesentlichen frei von Diketenen ist.
3. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Dispersionen weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dispersion, an kationischer Stärke enthalten.
4. Wässrige Dispersionen nach Ansprüchen 3, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen Dispersionen im Wesentlichen frei von kationischer Stärke sind.
5. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den kationischen Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren um zu 1 bis 100 mol-% hydrolysierte Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylformamid handelt.
6. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die kationischen Vinylamineinheiten enthaltenden Polymere ein mittleres Molekulargewicht M_w von 1 000 bis 2 Millionen aufweisen.
7. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Schutzkolloid 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Reaktivleimungsmittel, beträgt.
8. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Reaktivleimungsmittel C_{12} - bis C_{22} -Alkylketendimere, C_5 - bis C_{22} -Alkyl- oder C_5 - bis C_{22} -Alkenylbernsteinsäureanhydride und/oder C_{12} - bis C_{36} -Alkylisocyanate einsetzt.
9. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Reaktivleimungsmitteln 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, beträgt.
10. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer wässrigen Mischung die Reaktivleimungsmittel und die kationischen Vinylamineinheiten enthaltenden Po-

2

lymere in Gegenwart eines anionischen Dispersionierungsmittels bei Temperaturen von 20 bis 100 °C unter Einwirkung von Scherkräften homogenisiert.

- 5 11. Verfahren zur Masseleimung von Papier, Pappe und Karton durch Zugabe von wässrigen Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zu einer wässrigen Aufschlämmung von Cellulosefasern und Entwässern des Papierstoffs.
- 10 12. Verwendung der wässrigen Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe, Karton und Flüssigkeitskarton.

Wässrige Dispersion von Reaktivleimungsmitteln, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft wässrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln, die als Schutzkolloid kationische Vinylamineinheiten enthaltende Polymere enthalten, wobei das Schutzkolloid weniger als 0,0001 Gew.-%, bezogen auf das Schutzkolloid, an Diketen enthält. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der wässrigen Dispersionen, ihre Verwendung zur Leimung von Papier, Pappe und Karton, sowie ein Verfahren zur Leimung von Papier, Pappe und Karton.

10

Wässrige Alkyldiketendispersionen, die mit kationischer Stärke oder mit anionischen Emulgatoren stabilisiert sind, sind handelsübliche Masseleimungsmittel für Papier. Die volle Leimungswirkung der mit Alkyldiketendispersionen geleimten Papiere entwickelt sich erst bei der Lagerung der geleimten Papiere. Solche Papiere können daher nicht unmittelbar im Anschluss an die Papierherstellung weiterverarbeitet, z.B. mit Streichfarben veredelt, oder bedruckt werden. Sie müssen vielmehr mindestens 24 Stunden gelagert werden, bis sich eine ausreichende Leimungswirkung ausbildet. Aus der Literatur ist jedoch bekannt, dass kationische Polymere die Geschwindigkeit der Leimungsausbildung erhöhen.

15

20

Die üblichen, kationischen Polymere enthaltenden Leimungsmitteldispersionen erhöhen zwar die Geschwindigkeit der Leimungsausbildung, sind jedoch häufig nicht über längere Zeit lagerstabil.

25

DE-A-3 316 179 beschreibt AKD-Dispersionen, die Ethylenimineinheiten enthaltende Polymere und ein wasserlösliches Dicyandiamid-Formaldehyd-Kondensationsprodukt enthalten. Letzteres erhöht zwar die Geschwindigkeit der Leimungsausbildung (sog. Promoter-Effekt), trägt jedoch nicht zur Stabilisierung der Dispersion bei.

30

Aus der US-A-3,223,544 sind ebenso wie aus der EP-A-0 353 212 Alkyldiketen (AKD)-Dispersionen mit kationischer Stärke als Schutzkolloid und einem anionischen Dispergiermittel als Stabilisator bekannt.

35

Aus der WO-A-96/26318 sind AKD-Dispersionen bekannt, die als Schutzkolloide entweder Copolymerisate aus N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylimidazol oder Kondensationsprodukte auf Basis von Polyethylenimin enthalten. Die Herstellung dieser AKD-Dispersionen ist durch die Copolymerisation bzw. Kondensation der Schutzkolloide sehr aufwendig.

40

2

Aus der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10 237 911.4 ist die Verwendung von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren als Promoter für die Masseleimung in stärkehaltigen AKD-Dispersionen bekannt.

- 5 Die ältere deutsche Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10 237 912.2 offenbart ein Verfahren zur Masseleimung von Papier, in dem ein Reaktivleimungsmittel, ein Retentionsmittel und ein kationisches Polymer, das aus Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, Vinylguanadineinheiten enthaltenden Polymeren, Polyethylenimin, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen und Polydiallyldimethylammoniumchloriden ausgewählt ist, zu der wässrigen Aufschlämmung von Cellulosefasern zugesetzt werden. Dabei werden die kationischen Polymere getrennt von den Reaktivleimungsmitteln zugesetzt, oder die Komponenten werden gemeinsam dosiert, ohne dass jedoch zuvor eine Dispersion aus den Komponenten hergestellt wird.
- 10
- 15 Aus der WO-A-98/41565 sind AKD-Dispersionen bekannt, die als Schutzkolloid Umsetzungsprodukte von Aminogruppen enthaltenden Polymeren aus der Gruppe der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate, Polyamidoamine und mit Polyethylenimin gepfropfte Polymaidoamine mit Diketen im Gewichtsverhältnis von Polymer zu Diketen von 10 000 : 1 bis 1 : 3 enthalten. Die Herstellung des Schutzkolloids ist jedoch
- 20 sehr aufwendig.

- Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, gegenüber dem Stand der Technik verbesserte wässrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln zur Verfügung zu stellen, die einfach herzustellen sind und die sowohl eine erhöhte Geschwindigkeit bei der Leimungsausbildung als auch eine ausreichende Lagerstabilität aufweisen.
- 25

- Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wässrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln, die als Schutzkolloid kationische Vinylamineinheiten enthaltende Polymere enthalten, wobei das Schutzkolloid weniger als 0,0001 Gew.-%, bezogen auf das Schutzkolloid, an Diketen enthält. Als Diketene in diesem Sinne werden die im folgenden näher beschriebenen C₁₂-C₂₂-Alkylketendimere verstanden.
- 30

- Bevorzugt sind wässrige Dispersionen, deren Schutzkolloide im Wesentlichen frei von Diketen sind, und besonders bevorzugt sind solche, deren Schutzkolloide gänzlich frei von Diketen sind.
- 35

- Weiterhin sind solche wässrigen Dispersionen bevorzugt, die allgemein weniger als 0,0001 Gew.-% an Reaktivleimungsmittel enthalten. Unter Reaktivleimungsmitteln werden neben den C₁₂- bis C₂₂-Alkylketendimere auch die im folgenden näher beschriebenen C₅- bis C₂₂-Alkyl- oder C₅- bis C₂₂-Alkenylbernsteinsäureanhydride, C₁₂- bis C₃₆-Alkyisocyanate, organische organische Isocyanate und/oder deren Mischungen verstanden.
- 40

Bevorzugt sind wässrige Dispersionen, deren Schutzkolloide im Wesentlichen frei von Reaktivleimungsmitteln sind, und besonders bevorzugt sind solche, deren Schutzkolloide gänzlich frei von Reaktivleimungsmitteln sind.

5

Weiterhin sind solche wässrigen Dispersionen bevorzugt, die weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dispersion, an kationischer Stärke enthalten.

10 Besonders bevorzugt sind solche wässrigen Dispersionen, die im Wesentlichen frei von kationischer Stärke sind, und insbesondere bevorzugt sind solche, die gänzlich frei von kationischer Stärke sind.

15 Erfindungsgemäß wird mindestens ein Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer als Schutzkolloid für das Reaktivleimungsmittel in den erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen verwendet. Die Menge an kationischen Polymeren beträgt beispielsweise 10 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Reaktivleimungsmittel.

20 Vinylamineinheiten enthaltende Polymere sind bekannt, vgl. US-A-4,421,602, US-A-5,334,287, EP-A-0 216 387, US-A-5,981,689, WO-A-00/63295 und US-A-6,121,409. Sie werden durch Hydrolyse von offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamideinheiten enthaltenden Polymeren hergestellt. Diese Polymeren sind z.B. erhältlich durch Polymerisieren von N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid und N-Vinylpropionamid.
25 Die genannten Monomeren können entweder allein oder zusammen mit anderen Monomeren polymerisiert werden.

30 Als monoethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den N-Vinylcarbonsäureamiden copolymerisiert werden, kommen alle damit copolymerisierbaren Verbindungen in Betracht. Beispiele hierfür sind Vinylester von gesättigten Carbonsäuren von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat und Vinyl-
ether wie C₁- bis C₆-Alkylvinylether, z.B. Methyl- oder Ethylvinylether. Weitere geeignete Comonomere sind Ester, Amide und Nitrile von ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-
35 Carbonsäuren, beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Ethylmethacrylat, Acrylamid und Methacrylamid sowie Acrylnitril und Methacrylnitril.

Weitere geeignete Carbonsäureester leiten sich von Glykolen oder bzw. Polyalkylenglykolen ab, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 10 000. Weitere geeignete Comonomere sind
40 Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen wie beispiels-

weise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate können in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder der Sulfonsäuren oder in quaternierter Form eingesetzt werden. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

10

Weitere geeignete Comonomere sind Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und Diamide von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, z.B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert.-Butylacrylamid sowie basische (Meth)acrylamide, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.

15

Weiterhin sind als Comonomere geeignet N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol und N-Vinylimidazoline wie N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin und N-Vinyl-2-ethylimidazolin. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer in Form der freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird. In Frage kommen auch Dialkyldialkylammoniumhalogenide wie z.B. Dialkyldimethylammoniumchlorid.

25

30

Die Copolymerisate enthalten beispielsweise

- 95 bis 5 mol-%, vorzugsweise 90 bis 10 mol-% mindestens eines N-Vinylcarbonsäureamids und

35

- 5 bis 95 mol-%, vorzugsweise 10 bis 90 mol-% andere, damit copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Monomere

40

in einpolymerisierter Form. Die Comonomeren sind vorzugsweise frei von Säuregruppen.

5

Um Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate herzustellen, geht man vorzugsweise von Homopolymerisaten des N-Vinylformamids oder von Copolymerisaten aus, die durch Copolymerisieren von

5 - N-Vinylformamid mit

- Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylharnstoff, N-Vinylpyrrolidon oder C₁- bis C₆-Alkylvinylethern

10 und anschließende Hydrolyse der Homo- oder der Copolymerisate unter Bildung von Vinylamineinheiten aus den einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten erhältlich sind, wobei der Hydrolysegrad z.B. 1 bis 100 mol-%, vorzugsweise 25 bis 100 mol-%, besonders bevorzugt 50 bis 100 mol-% und insbesondere bevorzugt 70 bis 100 mol-% beträgt. Die Hydrolyse der oben beschriebenen Polymerisate erfolgt nach bekannten
15 Verfahren durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen. Bei Verwendung von Säuren als Hydrolysemittel liegen die Vinylamineinheiten der Polymerisate als Ammoniumsalz vor, während bei der Hydrolyse mit Basen die freie Aminogruppen entstehen. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymere können in Form der freien Basen, der Ammoniaksalze oder auch in quaternierter Form als Promotor eingesetzt werden.

20

In den meisten Fällen beträgt der Hydrolysegrad der verwendeten Homo- und Copolymerisate 90 bis 95 mol-%. Der Hydrolysegrad der Homopolymerisate ist gleichbedeutend mit dem Gehalt der Polymerisate an Vinylamineinheiten. Bei Copolymerisaten, die Vinylester einpolymerisiert enthalten, kann neben der Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten eintreten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn man die Hydrolyse der Copolymerisate in Gegenwart von Natronlauge durchführt. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert. Hierbei entstehen beispielsweise Amidgruppen oder Carboxylgruppen. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Homo- und
25 Copolymeren können gegebenenfalls bis zu 20 mol-% an Amidineinheiten enthalten, die z.B. durch Reaktion von Ameisensäure mit zwei benachbarten Aminogruppen oder durch intramolekulare Reaktion einer Aminogruppe mit einer benachbarten Amidgruppe z.B. von einpolymerisiertem N-Vinylformamid entsteht. Die mittleren Molmassen M_w der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate betragen z.B. 500 bis 10 Millionen, vorzugsweise 750 bis 5 Millionen und besonders bevorzugt 1 000 bis 2 Millionen (bestimmt durch Lichtstreuung). Dieser Molmassenbereich entspricht beispielsweise K-
35 Werten von 30 bis 150, vorzugsweise 60 bis 90 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei 25 °C, einen pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%). Besonders bevorzugt werden kationische Polymere
40 eingesetzt, die K-Werte von 85 bis 90 haben.

Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren werden vorzugsweise in salzfreier Form eingesetzt. Salzfreie wässrige Lösungen von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten können beispielsweise aus den oben beschriebenen salzhaltigen Polymerlösungen mit Hilfe einer Ultrafiltration an geeigneten Membranen bei Trenngrenzen von beispielsweise 1 000 bis 500 000 Dalton, vorzugsweise 10 000 bis 300 000 Dalton hergestellt werden.

Auch Derivate von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren können als kationische Polymere eingesetzt werden. So ist es beispielsweise möglich, aus den Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren durch Amidierung, Alkylierung, Sulfonamidbildung, Harnstoffbildung, Thioharnstoffbildung, Carbamatbildung, Acylierung, Carboximethylierung, Phosphonomethylierung oder Michaeladdition der Aminogruppen des Polymeren eine Vielzahl von geeigneten Derivaten herzustellen. Von besonderem Interesse sind hierbei unvernetzte Polyvinylguanidine, die durch Reaktion von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, vorzugsweise Polyvinylaminen, mit Cyanamid (R^1R^2N-CN , wobei $R^1, R^2 = H, C_1-$ bis C_4 -Alkyl, C_3- bis C_6 -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl, alkylsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeuten) zugänglich sind, vgl. US-A-6,087,448, Spalte 3, Zeile 64 bis Spalte 5, Zeile 14.

Zu den Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren gehören auch hydrolysierte Pfpfropfpolymerisate von beispielsweise N-Vinylformamid auf Polyalkylenglykolen, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylformamiden, Polysacchariden wie Stärke, Oligosacchariden oder Monosacchariden. Die Pfpfropfpolymerisate sind dadurch erhältlich, dass man beispielsweise N-Vinylformamid in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens einer der genannten Pfpfropfgrundlagen gegebenenfalls zusammen mit copolymerisierbaren anderen Monomeren radikalisch polymerisiert und die aufgepfropften Vinylformamideinheiten anschließend in bekannter Weise zu Vinylamineinheiten hydrolysiert.

Bevorzugt in Betracht kommende Vinylamineinheiten enthaltende Polymere sind Vinylamin-Homopolymere mit einem Hydrolysegrad von 1 bis 100 mol-%, bevorzugt 25 bis 100 mol-%, sowie zu 1 bis 100 mol-%, bevorzugt zu 25 bis 100 mol-% hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylformamid und Vinylacetat, Vinylalkohol, Vinylpyrrolidon oder Acrylamid jeweils mit K-Werten von 30 bis 150, insbesondere 60 bis 90.

Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymere werden in den erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen als Schutzkolloide für Reaktivleimungsmittel verwendet, um wässrige Leimungsmitteldispersionen zu erhalten, die sowohl eine erhöhte Geschwindigkeit der Leimungsausbildung als auch eine ausreichende Lagerstabilität aufweisen.

Geeignete Reaktivleimungsmittel für die erfindungsgemäßen Dispersionen sind beispielsweise $C_{12}-$ bis C_{22} -Alkylketendimere, C_5- bis C_{22} -Alkyl- oder C_5- bis C_{22} -Alkenyl-

bernsteinsäureanhydride, C_{12} - bis C_{36} -Alkylisocyanate und/oder organische Isocyanate wie Dodecylisocyanat, Octadecylisocyanat, Tetradecylisocyanat, Hexadecylisocyanat, Eicosylisocyanat und Decylisocyanat. Bevorzugt eingesetzte Masseleimungsmittel sind Alkylketendimere und langkettige Alkyl- bzw. Alkenylbernsteinsäureanhydride.

5

Beispiele für Alkylketendimere sind Tetradecyldiketen, Stearydiketen, Lauryldiketen, Palmityldiketen, Oleyldiketen, Behenyldiketen oder deren Gemische. Außerdem eignen sich Alkyldiketene mit unterschiedlichen Alkylgruppen wie Stearylpalmityldiketen, Behenylstearyldiketen, Behenyloleyldiketen oder Palmitylbehenyldiketen. Vorzugsweise verwendet man Stearyldiketen, Palmityldiketen, Behenyldiketen oder Mischungen aus Behenyldiketen und Stearyldiketen. Als Reaktivleimungsmittel geeignete substituierte Bernsteinsäureanhydride sind beispielsweise Decenylbernsteinsäureanhydrid, n-Octadecenylbernsteinsäureanhydrid, Dodecenylbernsteinsäureanhydrid und n-Hexadecenylbernsteinsäureanhydrid.

10

15

Üblicherweise haben die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen einen Gehalt an Reaktivleimungsmitteln von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion. Beispielsweise haben die Dispersionen einen Gehalt von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, an C_{12} - bis C_{22} -Alkyldiketenen. Bei Verwendung von C_5 - bis C_{22} -Alkyl- oder C_5 - bis C_{22} -Alkenylbernsteinsäureanhydriden beträgt deren Gehalt beispielsweise 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion.

20

25

Die als Leimungsmittel vorzugsweise in Betracht kommenden Alkyldiketene und langkettige Alkenyl- bzw. Alkylbernsteinsäureanhydride sowie Verfahren zur Herstellung anionisch eingestellter wässriger Dispersionen von solchen Reaktivleimungsmitteln sind aus der WO-A-00/23651 bekannt, vgl. Seiten 2 bis 12. Zur Herstellung von Leimungsmittel-Dispersionen werden die Reaktivleimungsmittel üblicherweise auf eine Temperatur oberhalb ihres Schmelzpunkts erhitzt und in geschmolzener Form in Wasser unter Einwirkung von Scherkräften emulgiert. Das flüssige Alkenylbernsteinsäureanhydrid kann bereits bei Raumtemperatur emulgiert werden. Hierfür benutzt man z.B. Homogenisatoren. Um die dispergierten Leimungsmittel in der wässrigen Phase zu stabilisieren, verwendet man mindestens ein anionisches Dispergiermittel aus der Gruppe der Kondensationsprodukte aus

30

35

(a) Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd

(b) Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd,

40

(c) Naphthalinsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff sowie

(d) Phenol, Phenolsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff.

Die anionischen Dispergiermittel können sowohl in Form der freien Säuren, der Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder der Ammoniumsalze vorliegen. Die Ammoniumsalze können sich sowohl von Ammoniak als auch von primären, sekundären und tertiären Aminen ableiten, z.B. eignen sich die Ammoniumsalze von Dimethylamin, Trimethylamin, Hexylamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin. Die oben beschriebenen Kondensationsprodukte sind bekannt und im Handel erhältlich. Sie werden durch Kondensieren der genannten Bestandteile hergestellt, wobei man anstelle der freien Säuren auch die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze einsetzen kann. Als Katalysator bei der Kondensation eignen sich beispielsweise Säuren wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure und Phosphorsäure. Naphthalinsulfonsäure oder deren Alkalimetallsalze werden mit Formaldehyd vorzugsweise im Molverhältnis 1 : 0,1 bis 1 : 2 und meistens im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 1 kondensiert. Das Molverhältnis für die Herstellung von Kondensaten aus Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd liegt ebenfalls in dem oben angegebenen Bereich, wobei man beliebige Mischungen von Phenol und Phenolsulfonsäure anstelle von Naphthalinsulfonsäure bei der Kondensation mit Formaldehyd einsetzt. Anstelle von Phenolsulfonsäure kann man auch die Alkalimetall- und Ammoniumsalze der Phenolsulfonsäure verwenden. Die Kondensation der oben angegebenen Ausgangsstoffe kann gegebenenfalls zusätzlich in Gegenwart von Harnstoff durchgeführt werden. Beispielsweise verwendet man, bezogen auf Naphthalinsulfonsäure oder auf die Mischung von Phenol und Phenolsulfonsäure 0,1 bis 5 mol Harnstoff pro mol Naphthalinsulfonsäure beziehungsweise pro mol der Mischung aus Phenol und Phenolsulfonsäure.

Die Kondensationsprodukte haben beispielsweise Molmassen in dem Bereich von 800 bis 100 000, vorzugsweise 1 000 bis 30 000 und insbesondere von 4 000 bis 25 000. Vorzugsweise setzt man als anionische Dispergiermittel Salze ein, die man beispielsweise durch Neutralisieren der Kondensationsprodukte mit Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Ammoniak erhält. Der pH-Wert der Salze liegt beispielsweise in dem Bereich von 7 bis 10.

Weiterhin kommen als anionische Dispergiermittel Ligninsulfonsäure und deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze in Betracht.

Als anionische Dispergiermittel eignen sich außerdem amphiphile Copolymerisate aus

- (i) hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
- (ii) hydrophilen Monomeren mit einer anionischen Gruppe wie monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren oder deren Mischungen.

Geeignete hydrophobe monoethylenisch ungesättigte Monomere

- 5 (a) sind beispielsweise Olefine mit 2 bis 150 C-Atomen, Styrol, α -Methylstyrol, Ethylstyrol, 4-Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Ester aus monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren und einwertigen Alkoholen, Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit C₁- bis C₂₄-Alkylaminen, Vinylester von gesättigten Monocarbonsäuren mit 2 bis 24 C-Atomen, Diester der Maleinsäure oder Fumarsäure mit einwertigen C₁- bis C₂₄-Alkoholen, Vinylether von 10 Alkoholen mit 3 bis 24 C-Atomen oder Mischungen der genannten Verbindungen.

- 15 Die amphiphilen Copolymerisate enthalten als hydrophile Monomere (b) z.B. C₃- bis C₁₀- monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder deren Anhydride, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Salze der genannten Monomeren oder deren Mischungen als hydrophile Monomere mit einer anionischen Gruppe einpolymerisiert.

- 20 Besonders bevorzugt sind wässrige Leimungsmittel-Dispersionen, die als anionisches Dispergiermittel amphiphile Copolymerisate aus

- (a) α -Olefinen mit 4 bis 12 C-Atomen, Styrol oder deren Mischungen als hydrophobe Monomere und
- 25 (b) Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Halbester aus Maleinsäure und Alkoholen mit 1 bis 25 C-Atomen oder Alkoxylierungsprodukten solcher Alkohole, Halbamide der Maleinsäure, Salze der genannten Monomeren oder Mischungen dieser Verbindungen als hydrophile Monomere mit einer anionischen Gruppe

- 30 einpolymerisiert enthalten und eine Molmasse Mw von 1 500 bis 100 000 haben.

- Bevorzugt werden als anionische Dispergiermittel Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid mit C₄- bis C₁₂-Olefinen, besonders bevorzugt C₈-Olefine wie Octen-1 und 35 Diisobuten. Ganz besonders bevorzugt ist Diisobuten. Das molare Verhältnis zwischen Maleinsäureanhydrid und Olefin liegt z.B. im Bereich 0,9 : 1 bis 3 : 1, bevorzugt von 0,95 : 1 bis 1,5 : 1. Diese Copolymerisate werden bevorzugt in hydrolysierten Form als wässrige Lösung oder Dispersionen eingesetzt, wobei die Anhydridgruppe geöffnet vorliegt und die Carboxylgruppen vorzugsweise zum Teil oder ganz neutralisiert sind.
- 40 Zur Neutralisation werden folgende Basen eingesetzt: Alkalimetallbasen, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Erdalkalisalze wie Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumhydroxid, Ammoniak, primäre, sekundäre

oder tertiäre Amine wie Triethylamin, Triethanolamin, Diethanolamin, Ethanolamin, Morpholin etc..

5 Sofern die amphiphilen Copolymerisate in Form der freien Säure nicht ausreichend wasserlöslich sind, werden sie in Form von wasserlöslichen Salzen eingesetzt, z.B. verwendet man die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze. Die Molmasse M_w der amphiphilen Copolymerisate beträgt beispielsweise 800 bis 250 000, meistens 1 000 bis 100 000 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 3 000 bis 20 000, insbesondere von 1 500 bis 10 000. Die Säurezahlen der amphiphilen Co-
10 polymerisate betragen beispielsweise 50 bis 500, vorzugsweise 150 bis 300 mg KOH/g Polymer.

15 Die amphiphilen Copolymeren werden z.B. in Mengen von 0,05 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Reaktivleimungsmittel, als anionisches Dispergiermittel zur Herstellung der Leimungsmittel-Dispersionen eingesetzt. Vorzugsweise verwendet man die amphiphilen Copolymerisate in Mengen von 0,1 bis 2, insbesondere 0,6 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das zu dispergierende Leimungsmittel.

20 Der Gehalt an anionischen Dispergiermitteln in der wässrigen Dispersion beträgt beispielsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.-%.

25 Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen können weitere Komponenten enthalten, wie beispielsweise nicht Cellulose-reaktive hydrophobe Substanzen, die zur Verbesserung der Stabilität beitragen und zum Beispiel in EP-A-437 764 und EP-A-658 228 beschrieben sind. Als nicht Cellulose-reaktive Substanzen kommen beispielsweise Fettsäuren, -amide und ester sowie Wachse in Betracht. Beispiele dafür ohne Anspruch auf Vollständigkeit sind Stearinsäurebehenylester, Myristinsäurestearyl-
30 ester, Stearinsäureisododecylester, Kohlensäuredioleylester, Kohlensäureoleylstearyl-ester, Oleyl-N,N-distearylurethan, Parrafin, Di-Ölsäureglycerinester, Tris-Ölsäureglycerinester und Tris-Stearinsäureglycerinester.

35 Weiterhin können zusätzlich in den erfindungsgemäßen Dispersionen feinteilige, wässrige Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, enthalten sein. Solche Polymerdispersionen sind beispielsweise aus der EP-B-0 051 144, der EP-B-0 257 412, der EP-B-0 276 770, der EP-B-0 058 313 und der EP-B-0 150 003 bekannt. Solche als Papierleimungsmittel wirkenden Polymerdispersionen sind beispielsweise dadurch erhältlich, dass man 1 bis 32 Gew.-Teile einer Mischung aus

40 (a) Styrol, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,

(b) Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester von C₁- bis C₁₈-Alkoholen und/oder Vinylester von gesättigtem C₂- bis C₄-Carbonsäuren und gegebenenfalls

(c) anderen monoethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren

5

in wässriger Lösung in Gegenwart von 1 Gew.-Teil eines Lösungscopolymerisats wie in der WO-A-96/31650 und der darin zitierten Literatur beschrieben polymerisiert.

Als Monomere der Gruppe (a) kommen Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril oder Mischungen aus Styrol und Acrylnitril oder aus Styrol und Methacrylnitril in Betracht. Als Monomere der Gruppe (b) verwendet man Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester von C₁- bis C₁₈-Alkoholen und/oder Vinylester von gesättigten C₂- bis C₄-Carbonsäuren. Vorzugsweise verwendet man als Monomer der Gruppe (b) Acrylsäurebutylester und Methacrylsäurebutylester, z.B. Acrylsäureisobutylacrylat, Acrylsäure-n-butylacrylat und Methacrylsäureisobutylacrylat. Monomere der Gruppe (c) sind beispielsweise Butadien, Isopren, C₃- bis C₅-monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Natriumvinylsulfonat, Vinylimidazol, N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylimidazolin und kationische Polymere wie Dimethylaminopropylmethacrylamid oder Dimethylaminoethylacrylat-Methochlorid. Pro 1 Gew.-Teil des Copolymerisates verwendet man 1 bis 32 Gew.-Teile einer Monomermischung aus den Komponenten (a) bis (c). Die Monomeren der Komponenten (a) und (b) können dabei in einem beliebigen Verhältnis copolymerisiert werden, z.B. im Molverhältnis 0,1 : 1 bis 1 : 0,1.

Die Monomeren der Gruppe (c) werden im Bedarfsfalls zur Modifizierung der Eigenschaften der Copolymerisate verwendet.

Details zur Herstellung dieser zusätzlichen Polymerdispersionen finden sich in der WO-A-96/31650 und der dort zitierten Literatur.

Falls diese Polymerdispersionen in den erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln eingesetzt werden, sind solche bevorzugt, die kationische Polymere wie Dimethylaminopropylmethacrylamid und/oder Dimethylaminoethylacrylat in Kombination mit Styrol, Acrylnitril, Butadien und/oder Acrylsäureester enthalten.

Bei Einsatz solcher Polymerdispersionen beträgt deren Gehalt in der Regel 25 bis 300 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 250 Gew.-% und besonders bevorzugt 75 bis 200 Gew.-% bezogen auf das Reaktivleimungsmittel.

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln.

Dabei kann man beispielsweise eine wässrige Lösung eines Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, mindestens ein anionisches Dispergiermittel und optional weiteren Komponenten wie nicht Cellulose-reaktive hydrophobe Substanzen und die genannten Polymerdispersionen vorlegen und darin bei Temperaturen von beispielsweise 20 bis 100, vorzugsweise 40 bis 90 °C das Reaktivleimungsmittel dispergieren. Das Leimungsmittel wird dabei vorzugsweise in Form einer Schmelze zugegeben und unter starkem Rühren bzw. Scheren dispergiert. In einer anderen Variante wird zunächst das Leimungsmittel mit dem anionischen Dispergiermittel in eine Emulsion überführt. Anschließend wird eine wässrige Lösung eines Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeres zugesetzt, und der Emulgierschritt wird wiederholt. Die Herstellung der Dispersionen wird in dem Fachmann bekannten Apparaten wie beispielsweise Hochdruckhomogenisatoren, Kolloidmühlen und Ultraschall-Dispergatoren durchgeführt. Die entstehende Dispersion wird jeweils gekühlt. Auf diese Weise kann man beispielsweise wässrige Leimungsmittel-Dispersionen herstellen, die 0,1 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 35 Gew.-% eines Alkyldiketens oder 0,1 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 25 Gew.-% und insbesondere 2 bis 10 Gew.-% eines Alkenylbernsteinsäureanhydrids als Leimungsmittel dispergiert enthalten.

Solche hochkonzentrierten Leimungsmittel-Dispersionen haben eine relativ geringe Viskosität, z.B. in dem Bereich von 20 bis 1 000 mPas (gemessen mit einem Brookfield Viskosimeter und einer Temperatur von 20°C). Bei der Herstellung der wässrigen Dispersionen beträgt der pH-Wert beispielsweise 2 bis 8 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 3 bis 4. Man erhält in der Regel wässrige Leimungsmittel-Dispersionen mit einer mittleren Teilchengröße der Leimungsmittel in dem Bereich von 100 bis 3 000 nm, vorzugsweise 250 bis 2 000 nm. Die mittleren Teilchengrößen können jedoch je nach Wahl des Schutzkolloids und des anionischen Dispergiermittels auch kleiner 100 nm sein, beispielsweise zwischen 50 und 100 nm, oder aber größer als 3 000 nm, beispielsweise bis zu 4 µm.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen werden als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton eingesetzt. Die Herstellung von Papier, Pappe und Karton erfolgt üblicherweise durch Entwässern einer Aufschlämmung von Cellulosefasern. Als Cellulosefasern kommen sämtliche dafür gängigen Typen in Betracht, z.B. Cellulosefasern aus Holzstoff und allen Einjahrespflanzen gewonnenen Fasern in Betracht. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemothermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochofensbeutezellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP) sowie Altpapier. Außerdem eignen sich Zellstoffe, die in gebleichter oder ungebleichter Form verwendet werden können. Beispiele hierfür sind Sulfat-, Sulfit- und Natronzellstoff. Vorzugsweise verwendet man ungebleichte Zellstoffe, die auch als ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet werden. Die genannten Faserstoffe können allein oder in Mischung verwendet werden.

Der pH-Wert der Cellulosefaseraufschlammung beträgt beispielsweise 4 bis 8, vorzugsweise 6 bis 8. Die Entwässerung des Papierstoffs kann diskontinuierlich oder kontinuierlich auf einer Papiermaschine vorgenommen werden.

5

Nach dem Entwässern des Papierstoffs und Trocknen des Papierprodukts erhält man in der Masse geleimte Papierprodukte wie Papier, Pappe oder Karton mit einem Flächengewicht von z.B. 20 bis 400 g/m², vorzugsweise 40 bis 220 g/m².

10

Das Entwässern des Papierstoffs erfolgt vorzugsweise zusätzlich in Gegenwart eines Retentionsmittels. Neben anionischen Retentionsmitteln oder nichtionischen Retentionsmitteln wie Polyacrylamiden werden bevorzugt kationische Polymere als Retentions- und als Entwässerungshilfsmittel eingesetzt. Dadurch wird eine signifikante Verbesserung der Runnability der Papiermaschinen erreicht.

15

Als kationische Retentionsmittel kann man sämtliche dafür im Handel erhältlichen Produkte verwenden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um kationische Polyacrylamide, Polydiallyldimethylammoniumchloride, hochmolekulare Polyvinylamine, hochmolekulare Polyvinylamine mit K-Werten von mehr als 150, Polyethylenimine, Polyamine mit einer Molmasse von mehr als 50 000, modifizierte Polyamine, die mit Ethylenimin gepfropft und gegebenenfalls vernetzt sind, Polyetheramide, Polyvinylimidazole, Polyvinylpyrrolidine, Polyvinylimidazoline, Polyvinyltetrahydropyrine, Poly(dialkylaminoalkylvinylether), Poly(dialkylaminoalkyl(meth)acrylate) in protonierter oder in quaternierter Form sowie um Polyamidoamine aus einer Dicarbonsäure wie Adipinsäure und Polyalkylenpolyaminen wie Diethylentriaminamin, die mit Ethylenimin gepfropft und mit Polyethylenglykoldichlorhydrinethern gemäß der Lehre der DE-B-24 34 816 vernetzt sind oder um Polyamidoamine, die mit Epichlorhydrin zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten umgesetzt sind sowie um Copolymerisate von Acrylamid oder Methacrylamid und Dialkylaminoethylacrylaten oder -methacrylaten, beispielsweise Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylat in Form des Salzes mit Salzsäure oder in mit Methylchlorid quaternierter Form. Weitere geeignete Retentionsmittel sind sogenannte Micropartikelsysteme aus kationischen Polymeren wie kationischer Stärke und feinteiliger Kieselsäure oder aus kationischen Polymeren wie kationischem Polyacrylamid und Bentonit.

35

Die kationischen Polymerisate, die als Retentionsmittel eingesetzt werden, haben beispielsweise K-Werte nach Fikentscher von mehr als 150 (bestimmt in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%, einer Temperatur von 25 °C und einem pH-Wert von 7). Sie werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf trockene Cellulosefasern, eingesetzt.

40

Falls nötig, können weitere Hilfsmittel wie sie dem Fachmann aus der Literatur bekannt sind, dem Papierstoff vor der Blattbildung zugesetzt werden. Dabei handelt es sich beispielsweise um Fixiermittel, Verfestiger und Entschäumer.

- 5 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von den oben beschriebenen erfindungsmäßigen wässrigen Dispersionen als Masseleimungsmittel zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton.

- 10 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

- 15 Falls sich aus dem Zusammenhang nichts anderes ergibt, bedeuten die Prozentangaben in den Beispielen Gewichtsprozent. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, 58-64 und 71-74 (1932) in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei einer Temperatur von 25 °C und einem pH-Wert von 7 bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% bestimmt. Die Molmassen M_w der Polymeren wurden durch Lichtstreuung gemessen. Der mittlere Teilchendurchmesser der dispergierten Teilchen der Polymerdispersionen wurde sowohl durch Fraunhofer-Beugung mit einem Coulter-Gerät vom Typ LS 230 mit einem small volume module als auch durch Elektronen-
- 20 Mikroskopie bestimmt. Die Viskositäten wurden mit einem Brookfield-Viskosimeter bei einer Temperatur von 22 °C bestimmt.

Beispiele

- 25 Tintenschwimmdauer

Die Tintenschwimmdauer (gemessen in Minuten) ist diejenige Zeit, die eine Prüftinte nach DIN 53 126 bis zum 50 %igen Durchschlag durch ein Testblatt benötigt.

- 30 Cobb-Wert

Die Bestimmung erfolgte nach DIN 53 132 durch Lagerung der Papierblätter für einen Zeitraum von 60 Sekunden in Wasser. Die Wasseraufnahme wird in g/m^2 angegeben.

- 35 Kantenpenetration

- Das Papierblatt wird von beiden Seiten mit einem Klebeband streifenfrei beschichtet. Dann werden daraus Streifen mit den Maßen 25 x 75 mm geschnitten. Diese Teststreifen werden in ein 30 %iges Wasserstoffperoxid-Bad bei 70 °C bzw. in ein 3 %iges
- 40 Milchsäure-Bad bei 25 °C getaucht. Die Kantenpenetration wird durch Differenzwägung der trockenen Teststreifen und der in das Bad getauchten Teststreifen ermittelt.

Polyvinylamin 1

- 5 Kationisches Polymer, das durch Hydrolyse von Poly-N-Vinylformamid mit einem K-Wert von 90 mit einem Hydrolysegrad von 95 mol-% erhalten wurde (Polymerisat, das 95 mol-% Vinylamin-Einheiten und 5 mol-% Vinylformamid-Einheiten enthält).

Polyvinylamin 2

- 10 Kationisches Polymer, das durch Hydrolyse von Poly-N-Vinylformamid mit einem K-Wert von 75 mit einem Hydrolysegrad von 65 mol-% erhalten wurde (Polymerisat, das 65 mol-% Vinylamin-Einheiten und 35 mol-% Vinylformamid-Einheiten enthält).

Polyvinylamin 3

- 15 Kationisches Polymer, das durch Hydrolyse von Poly-N-Vinylformamid mit einem K-Wert von 110 mit einem Hydrolysegrad von 95 mol-% erhalten wurde (Polymerisat, das 95 mol-% Vinylamin-Einheiten und 5 mol-% Vinylformamid-Einheiten enthält).

Dispersion 1

- 20 76 g einer wässrigen 8 Gew.-%igen Lösung des Polyvinylamins 1, eingestellt auf einen pH-Wert von 3,7, wurden auf eine Temperatur von 75 °C erwärmt. Mit einem Schnellrührer wurden 3 g eines 5 Gew.-%igen Natriumsalzes des Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd im Molverhältnis 1 : 0,8 und einer Molmas-
- 25 se Mw von 7 000 als anionisches Dispergiemittel eingerührt. Anschließend wurden ebenfalls mit einem Schnellrührer 12 g Stearyldiketen zugegeben. Die entstandene Emulsion wurde mittels eines Hochdruckhomogenisators bei 170 bar und 75 °C homogenisiert und anschließend rasch mit Eis abgekühlt. Die Dispersion hatte bei 22 °C
- 30 eine Viskosität von 120 mPas und eine mittlere Teilchengröße von 1,6 µm.

Dispersion 2

- 35 89 g einer wässrigen 3 Gew.-%igen Lösung des Polyvinylamins 2, eingestellt auf einen pH-Wert von 3,4, wurden auf 75 °C erwärmt. Mit einem Schnellrührer wurden 1,78 g eines 5 Gew.-%igen Ligninsulfonat-Natriumsalzes als anionisches Dispergiemittel eingerührt. Anschließend wurden mit einem Schnellrührer 7 g Stearyldiketen zugesetzt. Die entstandene Emulsion wurde mittels eines Hochdruckhomogenisators bei 190 bar und 75 °C homogenisiert und anschließend rasch mit Eis abgekühlt. Die Dispersion
- 40 hatte bei 22 °C eine Viskosität von 20 mPas und eine mittlere Teilchengröße von 0,98 µm.

Dispersion 3

- 5 68 g einer wässrigen 8 Gew.-%igen Lösung des Polyvinylamins 3, eingestellt auf einen pH-Wert von 3,6, wurden auf eine Temperatur von 75 °C erwärmt. Mit einem Schnellrührer wurden 2 g eines 5 Gew.-%igen Ligninsulfonat-Natriumsalzes als anionisches Dispergiermittel eingerührt. Anschließend wurden ebenfalls mit einem Schnellrührer 15 g Stearyldiketen zugegeben. Die entstandene Emulsion wurde mittels eines Hochdruckhomogenisators bei 170 bar und 75 °C homogenisiert und anschließend rasch mit Eis abgekühlt. Die Dispersion hatte bei 22 °C eine Viskosität von 120 mPas und eine mittlere Teilchengröße von 1,6 µm.
- 10

Dispersion 4

- 15 20 g der Dispersion 1 wurden mittels eines Intensivrührers mit 12 g einer 30 Gew.-%igen Polymerdispersion, hergestellt aus den Monomeren Styrol, Butylacrylat und eines kationischen Acrylamids (Basoplast® 270D), mit einer mittleren Teilchengröße von 45 nm, vermischt. Die resultierende Dispersion hatte bei 22 °C eine Viskosität von 700 mPas und eine mittlere Teilchengröße von 1,7 µm.

- 20 Vergleichsdispersion 1
Beispiel 1 aus WO 6/26318

- Vergleichsdispersion 2
Leimungsmittel 2 aus WO 98/41565

- 25 Anwendungstechnische Beispiele

Beispiel 1

- 30 Zu einem Papierstoff mit einer Stoffdichte von 8 g/l aus einer vollständig gebleichten Mischung von 70 % Kiefern- und 30 % Birkensulfatzellstoff mit einem Mahlgrad von 35 ° (Schopper-Riegler) gab man, jeweils bezogen auf trockenes Cellulosefasergemisch, die in der Tabelle 1 angegebenen Mengen an Dispersionen 1 bis 4 sowie Vergleichsdispersionen 1 und 2, 20 Gew.-% Calciumcarbonat, 0,6 Gew.-% einer kationischen Maisstärke und 0,04 Gew.-% eines kationischen Polyacrylamids (Polym[®] KE2020) als Retentionsmittel. Der pH-Wert der Mischungen wurde auf 7 eingestellt. Die Mischungen wurden anschließend auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner zu einem Blatt mit einem Flächengewicht von 80 g/m² verarbeitet. Das Blatt wurde dann auf einem mit Dampf beheizten Trockenzylinder bei einer Temperatur von 90 °C auf einen Wassergehalt von 7 % getrocknet. Unmittelbar nach dem Trocknen wurde der Cobb-Wert der Blätter bestimmt. Die Blätter wurden dann 24 Stunden bei 25 °C und
- 35
- 40

einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % gelagert. Die Messungen wurden anschließend wiederholt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

5

Test Nr.	Dispersion	[Gew.-%] Stearyl- diketen, bez. auf trockenen Papier- stoff	Cobb 60 in g/m ² sofort	Cobb 60 in g/m ² nach 24 h	Tinten- schwimm- dauer nach 24 h in min
1	Vergleichsdispersion 1	0,9	48	25	45
2	Vergleichsdispersion 2	0,9	45	25	46
3	Dispersion 1	0,9	32	24	50
4	Dispersion 2	0,9	34	23	55
5	Dispersion 3	0,9	37	24	55
6	Dispersion 4	0,9	30	22	60

Test Nr. 1 und 2 sind Vergleichsbeispiele, die Tests 3 bis 6 sind Beispiele gemäß Erfindung.

10 Beispiel 2

15 Zu einem Papierstoff mit einer Stoffdichte von 8 g/l aus 100 % Altpapier gab man, jeweils bezogen auf trockenes Cellulosefasergemisch, die in der Tabelle 2 angegebenen Mengen an Dispersionen 1 bis 4 sowie Vergleichsdispersionen 1 und 2, 0,6 Gew.-% einer kationischen Maisstärke und 0,04 Gew.-% eines kationischen Polyacrylamids (Polymin® KE2020) als Retentionsmittel. Der pH-Wert der Mischungen wurde auf 7 eingestellt. Die Mischungen wurden anschließend auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner zu einem Blatt mit einem Flächengewicht von 100 g/m² verarbeitet. Das Blatt wurde dann auf einem mit Dampf beheizten Trockenzylinder bei einer Temperatur von 90 °C auf einen Wassergehalt von 7 % getrocknet. Die Blätter wurden dann 24 Stunden bei 20 25 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % gelagert. Die Messungen wurden anschließend wiederholt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Test Nr.	Dispersion	[Gew.-%] Stearyl- diketen, bez. auf trockenen Papier- stoff	Cobb 60 in g/m ² nach 24 h	Tinten- schwimmdauer nach 24 h in min
7	Vergleichsdispersion 1	1,3	42	33
8	Vergleichsdispersion 2	1,3	39	37
9	Dispersion 1	1,3	29	55
10	Dispersion 2	1,3	30	52
11	Dispersion 3	1,3	26	60
12	Dispersion 4	1,3	30	53

Test Nr. 7 und 8 sind Vergleichsbeispiele, die Tests 9 bis 12 sind Beispiele gemäß Erfindung.

Beispiel 3

Zu einem Papierstoff mit einer Stoffdichte von 8 g/l aus einer vollständig gebleichten Mischung von 70 % Kiefern- und 30 % Birkensulfatzellstoff mit einem Mahlgrad von 35 ° (Schopper-Riegler) gab man, jeweils bezogen auf trockenes Cellulosefasergemisch, die in der Tabelle 3 angegebenen Mengen an Dispersionen 1 bis 4 sowie Vergleichsdispersionen 1 und 2, 20 Gew.-% Calciumcarbonat, 0,75 Gew.-% einer kationischen Maisstärke und 0,04 Gew.-% eines kationischen Polyacrylamids (Polym[®] KE2020) als Retentionsmittel. Der pH-Wert der Mischungen wurde auf 7 eingestellt. Die Mischungen wurden anschließend auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner zu einem Blatt mit einem Flächengewicht von 150 g/m² verarbeitet. Das Blatt wurde dann auf einem mit Dampf beheizten Trockenzylinder bei einer Temperatur von 90 °C auf einen Wassergehalt von 7 % getrocknet. Anschließend wurden die Blätter von beiden Seiten mit einem Klebeband streifenfrei beschichtet. Aus den Blättern wurden Streifen mit den Maßen 25 x 75 mm geschnitten. Die Teststreifen wurden in ein 30 %iges Wasserstoffperoxid-Bad bei 70 °C bzw. in ein 3 %iges Milchsäurebad bei 25 °C getaucht. Die Kantenpenetration wurde durch Differenzwägung ermittelt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Test Nr.	Dispersion	[Gew.-%] Stearyl- diketen, bez. auf trockenen Papier- stoff	Kantenpe- netration Peroxid in kg/m ²	Kantenpe- netration Milchsäure in kg/m ²
13	Vergleichsdispersion 1	2,0	2,45	0,76
14	Vergleichsdispersion 2	2,0	1,98	0,76
15	Dispersion 1	2,0	1,23	0,54
16	Dispersion 2	2,0	1,42	0,44
17	Dispersion 3	2,0	1,34	0,51
18	Dispersion 4	2,0	1,51	0,49

5. Test Nr. 13 und 14 sind Vergleichsbeispiele, die Tests 15 bis 18 sind Beispiele gemäß Erfindung.

Wässrige Dispersion von Reaktivleimungsmitteln, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Zusammenfassung

5

Wässrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln, die als Schutzkolloid kationische Vinylamineinheiten enthaltende Polymere enthalten, wobei das Schutzkolloid weniger als 0,0001 Gew.-%, bezogen auf das Schutzkolloid, an Diketenen enthält.